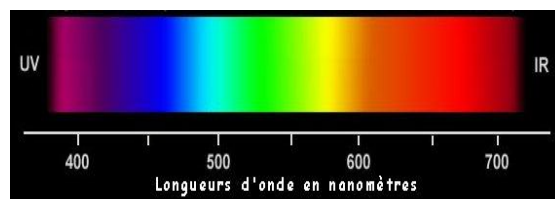


Chapitre 10: Atome de Bohr

1. Etude expérimentale du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

En comparant le spectre du rayonnement thermique émis par les corps denses (Soleil ; arc électrique ; filament incandescent ; ...) et le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, on constate que :

- a) Le spectre du rayonnement thermique est continu ce qui veut dire que toutes les couleurs, c.-à-d. les longueurs d'ondes correspondantes, y sont représentées.



- b) Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est discontinu. On ne peut distinguer que quelques raies colorées auxquelles correspondent des longueurs d'ondes discrètes que l'on peut **mesurer** à l'aide d'un spectromètre adéquat.



En 1885, Johann Jacob Balmer publia une formule empirique permettant de **calculer** les longueurs d'onde du spectre de l'atome d'hydrogène. Cette formule, que Johannes Robert Rydberg généralisa en 1890, peut s'écrire pour la partie visible du spectre de l'atome H :

Formule de Balmer – Rydberg:	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$
-------------------------------------	--

R_H est une constante appelée **constante de Rydberg**. Sa **valeur expérimentale** vaut :

$$R_H = 1,096\,776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

2. Modèle de Bohr : étude des orbites de l'atome H

Avertissement !

Bien que le modèle ait permis de faire des calculs corrects pour l'atome d'hydrogène, elle ne peut pas être appliquée à d'autres atomes.

Le modèle ne peut pas expliquer le concept des doublets électroniques, qui sont dus aux « subshells » dans les niveaux énergétiques.

Le modèle prévoit que les électrons orbitent à des rayons fixes autour du proton. Ceci s'est avéré être faux après que Heisenberg eut établi son fameux principe d'incertitude, dont la conséquence est que seule une probabilité de présence d'un électron apparaissant à un endroit peut être prévue et non sa position et donc sa trajectoire exactes.

a) Postulats de Bohr

En **1913**, Niels Bohr propose son modèle atomique basé sur des principes classiques (2^e principe de Newton) mais aussi sur des principes de la physique moderne (transport de l'énergie rayonnée par paquets indivisibles : les photons). Son modèle remplaçait celui de Rutherford (modèle planétaire) qui, à cause de son approche purement classique, n'était pas dans le mesure d'interpréter l'émission discontinue des spectres atomiques. D'autre part, selon la théorie classique de l'émission électromagnétique, toute charge accélérée émet un rayonnement c.-à-d. qu'elle perd de l'énergie. Vu qu'un électron qui tourne autour d'un noyau est une charge accélérée, le système noyau - électron devrait perdre continuellement de l'énergie ce qui signifie que l'électron devrait tôt ou tard finir sa course dans le noyau. Mais ce n'est pas le cas.

Pour expliquer les spectres discontinus et, en même temps, contourner le problème de la perte continue d'énergie de l'électron accéléré, Bohr, dans son modèle, eut recours à des postulats.

Postulat no. 1 : postulat des orbites

Sans émission de rayonnement, les électrons ne peuvent graviter autour du noyau que sur certaines orbites permises. Celles-ci sont déterminées par la condition de quantification suivante :

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

avec :

- n = nombre quantique principal, $n \in \{1 ; 2 ; 3 ; \dots\}$**
- m = masse de l'électron**
- r_n = rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau**
- v_n = vitesse linéaire de l'électron sur son orbite**
- h = constante de Planck**

Postulat no. 2 : postulat des émissions et absorptions d'énergie

A chaque orbite permise correspond un niveau énergétique déterminé. Les transitions électroniques d'une orbite vers une autre se font par sauts (Quantensprünge) et sont accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie :

$$E = |E_f - E_i| = hf$$

avec : E_i = énergie correspondant à l'orbite de départ
 E_f = énergie correspondant à l'orbite d'arrivée
 f = fréquence du rayonnement émis ou absorbé

Comparaison : spectre d'émission et spectre d'absorption

- Le spectre d'émission d'une source lumineuse s'obtient en analysant la lumière émise par la source à l'aide d'un spectroscope. On obtient soit un **spectre continu** ou soit des **raies colorées** sur un fond noir.



- Le spectre d'absorption d'un gaz s'obtient en illuminant le gaz par de la lumière blanche. Le gaz absorbe les photons de certaines fréquences discrètes, ou de certaines bandes de fréquence. La lumière transmise par le gaz est analysée à l'aide d'un spectroscope. On obtient des raies ou des bandes noires sur fond arc-en-ciel.



b) Etude des orbites : Modèle classique de Rutherford

Considérons un atome d'hydrogène et admettons que, conformément au modèle planétaire de Rutherford, l'électron de charge $q_e = -e$ et de masse m tourne avec une vitesse linéaire v autour du proton de charge $q_p = e$ et de masse $m_p \gg m$.

Système : électron soumis à la force de Coulomb d'intensité $F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2}$

Repère : repère de Frenet

D'après le 2^e principe de Newton :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a}$$

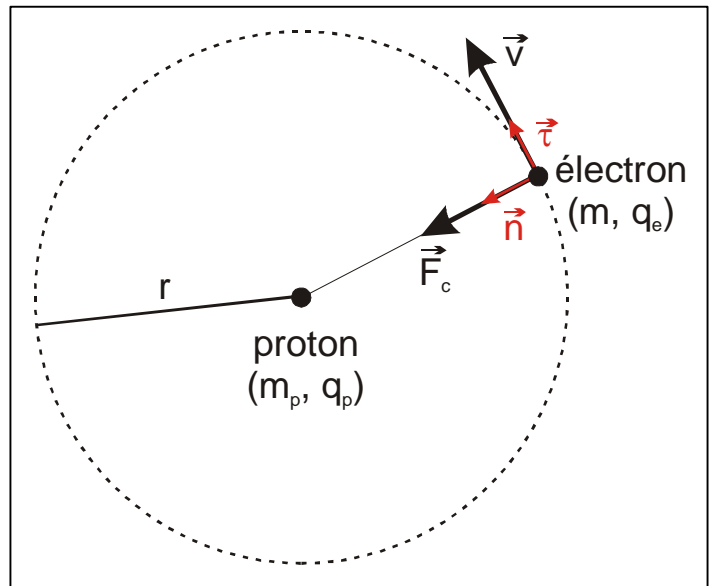
Selon la normale : $F_c = ma_n$

En remplaçant:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = mv^2 \quad (1)$$

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (2)$$



Conclusion : D'après la théorie classique, tous les rayons sont permis car il n'existe aucune condition limitant les valeurs possibles de v .

c) Etude des orbites : Modèle de Bohr

D'après le 1^{er} postulat de Bohr, seules les orbites dont les rayons sont définis par

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

permettent à l'électron de graviter sans émission de rayonnement autour du proton. Les vitesses possibles sont ainsi données par :

$$v_n = \frac{nh}{2\pi m r_n} \quad (3)$$

En remplaçant l'expression (3) dans l'expression (2) on trouve :

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (4)$$

Conclusions :

- En tenant compte du 1^{er} postulat de Bohr, on constate que r_n ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Les orbites permises sont situées sur des couches sphériques et concentriques (Schalen) de rayons discrets r_1 ; r_2 ; r_3 ; etc. autour du noyau. Pour cette raison, le modèle de Bohr est encore appelé « modèle des couches » (Schalenmodell)

$n = 1$	couche K
$n = 2$	couche L
$n = 3$	couche M
etc.	

- Les rayons des différentes couches K, L, M, ..., sont proportionnels **au carré du nombre quantique principal n** : $r_n \sim n^2$

L'orbite la plus proche du proton est celle correspondant à la couche K ($n = 1$). Le rayon de cette orbite vaut :

$$r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

On l'appelle « **rayon de Bohr** ».

L'expression (4) s'écrit : \rightarrow $r_n = r_1 n^2$

3. Modèle de Bohr : Etude énergétique de l'atome H

a) Energie potentielle du système proton – électron

Considérons le système formé par l'atome d'H (proton et électron).

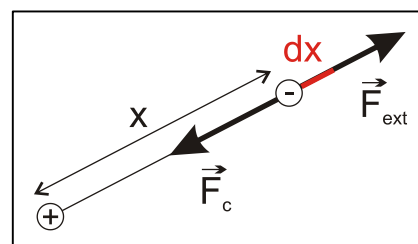
- * La variation de l'énergie mécanique E est donnée par le théorème de l'énergie mécanique :

$$\Delta E = \sum W(\vec{F}_{\text{ext.}})$$

Rappel : Les forces de Coulomb s'exerçant sur l'électron et le proton sont des forces intérieures au système !

Appliquons une force extérieure $\vec{F}_{\text{ext.}}$ pour arracher l'électron de l'atome d'H à **vitesse constante**.
L'énergie cinétique du système est donc constante au cours du temps.

Donc : $\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p = \Delta E_p = W(\vec{F}_{\text{ext.}})$



Soit r le rayon de l'orbite de laquelle l'électron est retiré. La distance x entre électron et proton varie donc de la valeur r jusqu'à l'infini.

$$\Delta E_p = E_p(x \rightarrow \infty) - E_p(x = r) = W(\vec{F}_{\text{ext.}})$$

Attribuons arbitrairement l'état de référence de l'énergie potentielle (= niveau où $E_p = 0$) à l'électron libre, c.-à-d. à l'électron se trouvant à une distance r infinie du proton.

$$E_p(x \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{et} \quad \boxed{E_p(r) = -W(\vec{F}_{\text{ext.}})}$$

- * Exprimons le travail $W(\vec{F}_{\text{ext.}})$!

Comme la vitesse de l'électron est constante, la force extérieure doit être, à chaque instant, opposée à la force de Coulomb (principe d'inertie de Newton) : $\vec{F}_{\text{ext.}} = -\vec{F}_c$

L'intensité de ces forces est la même : $F_{\text{ext.}} = F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{x^2}$

Comme celle-ci n'est pas constante au cours du déplacement (lorsque x augmente), il faut déterminer le travail $W(\vec{F}_{\text{ext.}})$ en utilisant le calcul d'intégrales.

Travail élémentaire de la force à exercer par l'opérateur pour un **éloignement** infinitésimal dx (sur lequel $\vec{F}_{\text{ext.}}$ ne varie pratiquement pas) de l'électron du proton :

$$dW(\vec{F}_{\text{ext.}}) = F_{\text{ext.}} dx = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{x^2} dx$$

Le travail total est alors la somme de tous les travaux élémentaires où x a varié de la valeur r jusqu'à l'infini.

$$W(\vec{F}_{\text{ext.}}) = \int_r^{\infty} dW(\vec{F}_{\text{ext.}})$$

En remplaçant dans l'expression trouvée précédemment on obtient :

$$\begin{aligned} E_p(r) = -W(\vec{F}_{\text{ext.}}) &= -\int_r^{\infty} dW(\vec{F}_{\text{ext.}}) = -\int_r^{\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{x^2} dx = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{\infty} \frac{dx}{x^2} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{x} \right]_r^{\infty} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \end{aligned}$$

L'énergie potentielle du système proton – électron correspondant au rayon orbital r vaut :

$$E_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

b) Energie cinétique

La masse du proton est si grande, comparée à celle de l'électron, qu'en première approximation on peut considérer le proton comme restant immobile. Toute l'énergie cinétique est ainsi attribuée au mouvement de l'électron autour du proton.

Elle vaut, en fonction du rayon r de l'orbite d'après l'expression (1) :

$$E_c(r) = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$E_c(r) = -\frac{1}{2} E_p(r)$$

c) Energie de l'atome H

$$E(r) = E_p(r) + E_c(r) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Vu que les rayons sont quantifiés ($r_n = r_1 n^2$), l'énergie l'est certainement aussi !

$$E(r_n) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_n} \quad (5)$$

d) Conclusions

- L'énergie de l'atome H est négative. Cela est dû à notre choix arbitraire du niveau de référence de l'énergie potentielle à savoir : $E_p(r \rightarrow \infty) = 0$. Ce choix est judicieux car le bon sens nous suggère d'attribuer à un électron libre au repos une énergie nulle.
- L'énergie de l'atome H ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Seules les énergies remplissant la condition (5) sont permises. **A chaque couche correspond une énergie bien déterminée.**
- Il faut fournir à l'atome H au moins le travail $W = |E(r_n)|$ positif pour libérer l'électron circulant sur l'orbite n. Si $n = 1$, ce travail porte le nom de travail de sortie ou travail d'extraction. On l'a déjà rencontré lors de l'étude de l'effet photoélectrique. Il est numériquement égal à l'énergie de liaison de l'électron de l'atome.

3. Niveaux d'énergie de l'atome H**a) Expression fondamentale**

On vient de montrer que :

$$(5) \rightarrow E(r_n) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_n}$$

d'autre part, les rayons r_n s'écrivent :

$$(4) \rightarrow r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2$$

On en tire l'expression de l'énergie de l'atome H en fonction du nombre quantique principal :

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (6)$$

Si $n = 1$, l'énergie de l'atome d'hydrogène vaut : $E_1 = -21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$

C'est l'énergie d'un atome d'hydrogène dans lequel l'électron se trouve sur la couche K.

La relation (6) peut s'écrire plus simplement :

$$\boxed{E_n = \frac{E_1}{n^2}} \quad \text{avec } E_1 = -13,6 \text{ eV.}$$
b) Tableau des énergies des premiers états énergétiques de l'atome H

Couche	n	$r_n(\text{nm})$	$E_n(\text{eV})$
K	1	0,0529	-13,6
L	2	0,2116	-3,40
M	3	0,4761	-1,51
N	4	0,8467	-0,85

c) Conclusions

- $E_n \sim -\frac{1}{n^2}$: les couches correspondant à un nombre quantique n élevé sont les couches les plus énergétiques.
- Plus n augmente, plus r_n augmente et moins l'électron est lié au noyau. A la limite, si $n \rightarrow \infty$, l'électron est sorti de l'atome. Ce dernier est alors ionisé.
- Si n augmente, les niveaux énergétiques se rapprochent de plus en plus.
- Le niveau d'énergie le plus bas correspond à $n = 1$ (couche K). C'est l'**état fondamental** de l'atome. Si $n > 1$, l'atome se trouve dans un **état excité**.
- **L'énergie d'ionisation** E_{ion} de l'atome d'hydrogène est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour arracher l'électron à partir de l'état fondamental. On voit que : $E_{\text{ion}} = |E_1|$.
Numériquement : $E_{\text{ion}} = 13,6 \text{ eV}$ pour l'atome d'hydrogène.

4. Transition électronique du niveau n_i vers le niveau n_f

a) Emission et absorption

D'après le 2^e postulat de Bohr, si un électron passe d'un **état initial** n_i vers un **état final** n_f , un photon est émis ou absorbé. Ce photon emporte (s'il est émis) ou apporte (s'il est absorbé) la différence d'énergie entre les deux états de l'atome.

Si $n_i > n_f$: émission d'un photon d'énergie hf . L'atome se désexcite. Il perd de l'énergie.
On obtient un spectre d'émission formé par des raies colorées sur fond noir.

Si $n_i < n_f$: absorption d'un photon d'énergie hf . L'atome est excité. Il gagne de l'énergie.
On obtient un spectre d'absorption formé par des raies noires sur fond arc-en-ciel.

b) Energie E du photon émis ou absorbé

D'après le principe de la conservation de l'énergie, il faut que, en valeur absolue, la variation d'énergie entre les deux états atomiques i et f soit égale à l'énergie du photon émis ou absorbé.

D'où :

$$E = |\Delta E| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = |E_1| \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = hf$$

avec $|E_1| = 13,6 \text{ eV}$ et n_f et n_i : entiers naturels > 0